

1/9/3

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009086911

WPI Acc No: 92-214329/199226

XRAM Acc No: C92-097185

**Polyether cpd. prepn. - by ring opening addn. polymerising cyclic
polyether in presence of double metal cyanide coordinated by tert.
butanol ligand**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 4145123	A	19920519	JP 90266650	A	19901005	C08G-065/04	199226 B
JP 2653236	B2	19970917	JP 90266650	A	19901005	C08G-065/04	199742

Priority Applications (No Type Date): JP 90266650 A 19901005

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 4145123	A		6			
JP 2653236	B2		5	Previous Publ.		JP 4145123

Abstract (Basic): JP 4145123 A

Polyether cpd. is prepd. by ring-opening addn polymerising a cyclic ether in the presence of a double metal cyanide coordinated by an organic ligand of t-butanol.

cyclic ether is pref. a 3 - 4 membered cyclic ether contg. a ring oxygen atom (e.g, 2 - 4C alkylene oxide contg. opt. a halogen atom or tetrahydrofuran). The metal complex is of formula:

$Ma(M'x(CN)y)b(H_2O)c(R)d(I)$. In (I) M is e.g, Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Sr(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), W(VI), or W(IV), M' is e.g, Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(IV), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(IV), V(IV), or V(V), R is t-butanol, a, b, x and y are each independently a positive integer dependent on the valencies and the co-ordination numbers of metals, c and d are each independently a positive integer dependent on the co-ordination number of the metals.

USE/ADVANTAGE - Process utilises the coordinated double metal cyanide catalyst having a life as long as 5 - 10 times that of the conventional catalyst, to synthesise the polyether polyol having a high mol. wt. The polyether polyol is used as a raw material for preparing polyurethane, etc. or a surfactant, brake fluid, etc.

Title Terms: POLYETHER; COMPOUND; PREPARATION; RING; OPEN; ADD; POLYMERISE; CYCLIC; POLYETHER; PRESENCE; DOUBLE; METAL; CYANIDE; COORDINATE; TERT; BUTANOL; LIGAND

Derwent Class: A25; A97; H08

International Patent Class (Main): C08G-065/04

International Patent Class (Additional): C08G-065/28

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-145123

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 65/04
65/28

識別記号

NQE
NQP

庁内整理番号

9167-4 J
9167-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエーテル化合物の製造方法

⑮ 特 願 平2-266650

⑯ 出 願 平2(1990)10月5日

⑰ 発 明 者 山 田 和 彦 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
⑰ 発 明 者 武 安 弘 光 東京都杉並区西荻南4-32-6
⑱ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテル化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 環状エーテル化合物を複金属シアン化物錯体触媒の存在下に開環付加重合させてポリエーテル化合物を製造するにあたり、有機配位子としてターシャリーブタノールを配位させた複金属シアン化物錯体を触媒に用いることを特徴とするポリエーテル化合物の製造方法。
2. 複金属シアン化物錯体がヘキサシアノコバルト酸亜鉛、ヘキサシアノ鉄酸亜鉛、ヘキサシアノコバルト酸鉄、あるいはヘキサシアノ鉄酸鉄である、請求項第1項の方法。
3. 環状エーテル化合物をモノあるいはポリヒドロキシ化合物へ開環付加重合させる、請求項第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリエーテル化合物の製造に適した触媒の製造方法、およびそれを用いたポリエーテル化合物の製造方法に関するものであり、特にポリウレタンの原料として適したポリエーテルポリオールを製造する方法に関するものである。

[従来の技術]

多価のイニシエーターにアルキレンオキシサイドなどの環状エーテル化合物を付加して得られるポリエーテルポリオールは、ポリウレタンの原料として広く使用されている。また、ポリエーテルポリオールは界面活性剤、ブレーキ液などの作動油、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料、その他の用途に直接に、あるいは、種々の化合物などを反応させて使用される。また、モノアルコールなどの1価のイニシエーターを使用して得られるポリエーテルモノオールも界面活性剤や作動油、その他の原料として同様に

使用しうる。

これらポリエーテル化合物の製造は、触媒の存在下にイニシエーターの水酸基に環状エーテル化合物を開環付加反応させることにより行われる。水酸基に1分子の環状エーテル化合物が開環して付加されると、新たに1個の水酸基が生成するので引続きこの反応が進行する。この反応の触媒として、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの強塩基性触媒が広く使用されている。また酸性触媒としては、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、五酸化アンチモン、塩化第二鉄などが知られており、特に三フッ化ホウ素エーテレートが有効であり、この酸性触媒は強塩基性触媒が使用し難い分野、例えばハロゲン含有アルキレンオキサイドの開環付加反応の触媒として使用されている。さらに、有機スズ化合物のような有機金属化合物を触媒にしようとする例や、六フッ化リン酸リチウムを触媒とする例も報告されている。

また、高分子量ポリエーテル化合物合成触

媒としてある種の複金属シアン化物錯体も開示されている（米国特許第3278457号～第3278459号明細書、同第3427334号明細書、同第3427335号明細書、特開昭58-185621号公報、特開昭63-277236号公報など）。

[発明の解決しようとする課題]

しかしながら、これらの触媒を用いる方法では、高分子量のポリエーテルが得られ難く、さらに副反応生成物の生成量も少なくなく、分子量分布の狭い高分子量ポリエーテル化合物を得ることができないという問題点を有している。また、ある種の触媒は水や温度の影響を受けやすく、特に六フッ化リン酸リチウムなどは、空気中の水分と容易に反応して分解しフッ酸を生成するなど、その取扱が必ずしも容易でないという問題点も有している。

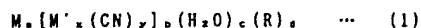
また、従来の複金属シアン化物錯体は高分子量ポリエーテル化合物の合成用触媒として必ずしも満足しうる活性を有していない。特に、触媒寿命が必ずしも十分とは言えない。

[課題を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、複金属シアン化物錯体についてさらに検討した結果、複金属シアン化物錯体の有機配位子としてターシャリーブタノールを配位させた複金属シアン化物錯体が長い触媒寿命を有していることを見出した。

本発明は、この触媒を使用したポリエーテル化合物の製造方法を提供するものである。

本発明における複金属シアン化物錯体は前記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。



(ただし、MはZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)およびW(VI)であり、M'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、V(IV)およびV(V)であり、Rは有機配位子であり、a、b、xお

よびyは、金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の数である。

本発明の触媒として使用する複金属シアン化物錯体は上述のごとく一般式(1)で表わされるが、この化合物の製造は金属塩 MX_a (M、aは上述と同様、XはMと塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩) $A_x[M']_y(CN)_z$ 、(M'、x、yは上述と同様。Aは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e、fはA、M'の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混ぜ合わせ、得られた複金属シアノ化物錯体に有機化合物Rを接触させた後、余分な溶媒および有機化合物Rを除去することによる。

ポリシアノメタレート(塩) $A_x[M']_y(CN)_z$ は、Aには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用しうるが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カル

シウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、即ちナトリウム塩とカリウム塩である。

得られる複金属シアン化物錯体は上述の一般式(1)のMとM'の組み合わせにより種々の化合物が可能であるが、なかでもMがZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Al(III)およびCu(II)、M'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)およびCr(III)が好ましく、さらには、MがZn(II)、Fe(III)、M'がFe(III)、Co(III)が好ましく、したがって複金属シアン化物錯体の一般式(1)の前半部分は $Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ 、 $Zn_2[Co(CN)_6]_2$ 、 $Fe[Fe(CN)_6]$ 、 $Fe[Co(CN)_6]$ が好ましい。

金属塩とポリシアノメタレート塩を水と有機溶剤の混合溶媒の溶液として用いる場合に使用しうる有機溶剤は水と相溶性のあるものであれば特に限定されないが、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテルなどである。水とこれらの有機溶剤との混合比は体積比で有機溶剤が50

よび有機配位子Rを除去することで本発明に使用しうる触媒が得られる。

以上のようにして得られた触媒の活性をさらに高めるために、この触媒を有機配位子Rあるいは有機配位子Rと水の混合物中に分散させ、十分に攪拌した後、余分な液体を除去するという操作を繰返し行うこともできる。また、触媒を有機配位子Rに分散させた場合には必ずしも有機配位子Rを除去する必要はなく、スラリー状の複金属シアン化物錯体と有機化合物Rの混合物を触媒として用いることも可能である。

以上の一般式(1)で示される複金属シアン化物錯体の製造工程では、まず金属塩とポリシアノメタレート(塩)との反応では0℃～60℃で行うことが好ましく、0℃～40℃で行うことがさらに好ましい。その後ターシャリーブタノールを配位させる場合は反応液にターシャリーブタノールを滴下し125℃以下で熟成を行い加熱乾燥することが好ましい。ターシャリーブタノール以外の有機配位子や有機溶剤を使用する場

合は、それを添加して熟成を行い乾燥した後、ターシャリーブタノールを添加し加熱して有機配位子をターシャリーブタノールとすることが好ましい。これらにおける加熱乾燥は触媒の活性低下を引き起こさないように150℃以下、特に125℃以下で行うことが好ましく、余分な水や有機配位子を除去できる範囲で可能なかぎり低い温度であることが好ましい。

本発明において、複金属シアン化物錯体の一般式(1)に含まれる有機配位子Rはターシャリーブタノール、即ち2-メチル-2-プロパノール、である。この有機配位子Rを複金属シアン化合物に接触させる方法は、金属塩とポリシアノメタレート塩の溶液を混合して複金属シアノ化物錯体が生成した液に有機配位子Rを添加し、十分に攪拌することによりなされる。これにより一般式(1)のdは0.1～10となる。

以上のようにして調製された混合物から、吸引濾過、遠心分離、加熱乾燥、減圧乾燥あるいはこれらを組合せた方法により、余分な溶媒お

合は、それを添加して熟成を行い乾燥した後、ターシャリーブタノールを添加し加熱して有機配位子をターシャリーブタノールとすることが好ましい。これらにおける加熱乾燥は触媒の活性低下を引き起こさないように150℃以下、特に125℃以下で行うことが好ましく、余分な水や有機配位子を除去できる範囲で可能なかぎり低い温度であることが好ましい。

環状エーテル化合物としては、環内に1個の酸素原子を有する3～4員の環状エーテル基を含む化合物が適当である。特に好ましい化合物は、炭素数2～4のハロゲンを含むあるいは含まないアルキレンオキシドとテトラヒドロフランである。その他、炭素数5以上の(ハロゲン含有)アルキレンオキシド、スチレンオキシド、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、その他のエポキシドも使用しうる。好ましい(ハロゲン含有)アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリ

ン、4,4,4-トリクロロ-1,2-エポキシブタンである。これら環状エーテル化合物は2種以上併用することができ、その場合、それらを混合して反応させたり、順次反応させることができる。特に好ましい環状エーテルは炭素数3～4のアルキレンオキサイド、特にプロピレンオキサイドである。

環状エーテル化合物はそれ単独で反応させることができるが、通常はヒドロキシ化合物をイニシエーターとし、その水酸基に反応させる。ヒドロキシ化合物は用途によって種々のヒドロキシ化合物を使用しうるが、ポリウレタン原料として有用なポリエーテルポリオールは多価のヒドロキシ化合物、すなわちポリヒドロキシ化合物が使用される。界面活性剤、その他の用途においてはモノヒドロキシ化合物を使用することもできる。ポリヒドロキシ化合物の代表例は多価アルコールと多価フェノールである。その他、これらにアルキレンオキサイドを付加して得られる目的ポリオール化合物よりも低分子量

モノヒドロキシ化合物としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、高級脂肪族アルコール、その他の1価アルコールやフェノール、アルキル置換フェノール、その他の1価フェノールがある。

ポリエーテル化合物は通常環状エーテル化合物、あるいはそれとヒドロキシ化合物との混合物に触媒を存在させて反応を行い、生成させる。また、反応系に環状エーテルを徐々に加えながら反応を行うこともできる。反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱あるいは冷却することもできる。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、使用するヒドロキシ化合物に対して1～5000ppm程度が適当であり、30～1000ppmがより好ましい。触媒の反応系への導入は、初めに一括して導入してもよいし、順次分割して導入してもよい。反応終了後、触媒の除去、その他の精製を行って精製されたポリエーテル化合物を得る。

得られるポリエーテル化合物の分子量は特に

のポリエーテルポリオール、ポリアミンやモノアミンにアルキレンオキサイドを付加して得られる目的ポリオール化合物よりも低分子量のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどの水酸基を有する化合物を使用しうる。好ましいポリヒドロキシ化合物は、多価アルコール、多価フェノールなどのポリオール類である。これらのポリヒドロキシ化合物はまた、2種以上の混合物であってもよい。ポリヒドロキシ化合物の具体例は例えば下記のものがあるが、これらに限られるものではない。また、水は2価のポリヒドロキシ化合物の一種である。

多価アルコール：エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シグリセリン、ソルビトール、デキストロール、メチルグルコシド、シュクロース。

多価フェノール：ビスフェノールA、フェノール、ホルムアルデヒド初期縮合物。

限定されるものではない。しかし、常温で液状である製品がその用途の面から好ましい。例えば、ポリウレタンの原料としては、水酸基価で表して約5～800、特に5～60の液状ポリエーテルポリオールが好ましい。他の用途、例えば作動油の原料なども上記範囲のポリエーテルポリオールが好ましい。本発明により得られるポリエーテル化合物は、それ単独であるいは他のポリオール類と併用してポリウレタン原料用のポリオールとして最も適当である。その他、本発明により得られるポリエーテル化合物は、それ自身あるいはアルキルエーテル化合物などの他の化合物と反応させて種々の用途に使用しうる。

[実施例]

以下に示した方法で複金属シアン化物錯体を合成し、ポリオール合成用触媒としての特性を検討した。

複金属シアン化物錯体の合成

参考例1

塩化亜鉛10gを含む15ccの水溶液とシアン酸コバルトカリウム4gを含む75ccの水溶液と50wt%のターシャリーブタノール水溶液100ccを室温で混合し、攪拌しながら反応熟成を行いスラリー状の溶液を得た。次いで吸引濾過により濾別して、白色の生成物を得た。この濾塊を30wt%のターシャリーブタノール水溶液で洗浄し濾別して濾塊を得、更にターシャリーブタノールで洗浄し濾別して濾塊を得た。この濾塊を減圧下40℃で乾燥し、粉碎して複金属シアン化物錯体を得た。

参考例 2

塩化亜鉛10gを含む30ccの水溶液とシアン酸コバルトカリウム4gを含む75ccの水溶液と70ccの70%のエチレングリコールジメチルエーテル水溶液とにより反応、熟成を行いスラリー溶液を得た。その後濾過し、濾塊を得た。この濾塊を30%ジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液で洗浄した後、更に濾過をして濾塊を得、ついでジエチレングリコールジメチルエー

テルで洗浄し濾過した。この濾塊を真空中で120℃で乾燥し、粉碎を行なった。その後ターシャリーブタノールを添加し、48時間室温にて放置した。

参考例 3

塩化亜鉛10gを含む30ccの水溶液とシアン酸コバルトカリウム4gを含む75ccの水溶液と100ccの75%のジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液とにより反応、熟成を行いスラリー溶液を得た。その後濾過し、濾塊を得た。この濾塊を40%ジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液で洗浄した後更に濾過をして濾塊を得、ついでジエチレングリコールジメチルエーテルで洗浄し濾過した。この濾塊を真空中で120℃で乾燥し、粉碎を行なった。その後ターシャリーブタノールを添加し、45℃において1時間熱処理を加え、空气中80℃において4時間乾燥し、粉碎を行なった。

比較参考例 1

塩化亜鉛10gを含む10ccの水溶液中とシアン

酸コバルトカリウム4.17gを含む75ccの水溶液と50%のジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液を100ccとを反応温度35℃の条件下で添加、反応させた。この溶液を濾過し、濾塊を得た。この濾塊を30%ジエチレングリコールジメチルエーテル水溶液で洗浄した後更に濾過をして濾塊を得、ついでジエチレングリコールジメチルエーテルで洗浄し濾過、乾燥、粉碎を行ない、複金属シアン化物錯体触媒を得た。

比較参考例 2

塩化亜鉛8gを含む13ccの水溶液とシアン酸コバルトカリウム4gを含む75ccの水溶液と60ccの80%のエチレングリコールジメチルエーテル水溶液とにより反応、熟成を行ないスラリー溶液を得た。その後濾過し、濾塊を得た。この濾塊を30%エチレングリコールジメチルエーテル水溶液で洗浄した後更に濾過をして濾塊を得、ついでエチレングリコールジメチルエーテルで洗浄し濾過した。この濾塊を真空中で40℃で乾燥し、粉碎を行なった。その後ジエチルグリコ

ールジメチルエーテルを添加し、空气中80℃で乾燥することで複金属シアン化物錯体触媒を得た。

重合特性の検討

ステンレス製の耐圧オートクレーブ中に、グリセリンにプロピレンオキシド（以下POと称する）を付加して得られる分子量600のポリオキシプロピレントリオール700gと参考例で合成した複金属シアン化物錯体を窒素雰囲気下に投入した。これを120℃に昇温し、この温度に維持しながら触媒作用が低下するまでPOを導入し続けた。比較参考例1の複金属シアン化物錯体を0.25g使用し、その触媒量を基準として他の触媒はコバルトの量が同一となる量使用した。比較参考例1の触媒の触媒寿命を基準に各触媒の寿命を下記の表1に示す。

開始剤をビスフェノールAとし、POの代わりにエピクロロヒドリンを使用して上記と同じ方法で触媒寿命を測定した。比較参考例1の触媒の触媒寿命を基準に各触媒の寿命を下記の表

2に示す。また、開始剤に反応したエピクロルヒドリンの相対的な選択率も表2に示す。

表 1

複合金属シアン化物錯体触媒	触媒の寿命
参考例 1	10.3
参考例 2	6.0
参考例 3	5.4
比較参考例 1	1.0
比較参考例 2	1.1

表 2

複合金属シアン化物錯体触媒	触媒の寿命	選択率
参考例 1	3.1	1.9
参考例 2	2.0	2.0
参考例 3	2.4	1.4
比較参考例 1	1.0	1.0
比較参考例 2	1.0	0.9

ルオールを合成するものである。その触媒寿命は、プロピレンオキシドを反応させる場合、従来の触媒の約5～10倍の寿命を有する。また、この触媒はエピクロルヒドリンの反応にたいしても活性が高くかつ寿命が長いという特徴を有している。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫

[発明の効果]

本発明は、従来よりも寿命の長い複合金属シアン化物錯体を使用して、高分子量のポリエーテ